

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **63032560 A**

(43) Date of publication of application: **12.02.88**

(51) Int. Cl.

G03G 9/08

(21) Application number: **61176245**

(22) Date of filing: **25.07.86**

(71) Applicant: **MINOLTA CAMERA CO LTD**

(72) Inventor: **MACHIDA JUNJI
KORI SHUNTARO**

(54) ENCAPSULATED TONER

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain an encapsulated toner good in fixability and not causing offset trouble even after successive copying by microencapsulating oil drops of a core material containing a monomer, a polymerization catalyst, and a solvent not dissolving the polymer of said monomer, and a colorant with an outer shell-forming material and polymerizing said monomer.

CONSTITUTION: The oil drops of a core material containing a monomer, a polymerization catalyst, and a

solvent not dissolving the polymer of said monomer, and a colorant are encapsulated with the outer shell-forming material and the monomer is polymerized to obtain the encapsulated toner. As the monomer, a monofunctional monomer or a polyfunctional monomer or a combination of them can be used. As the solvent not dissolving the polymer, an aliphatic hydrocarbon, such as octane, nonane, or decane, is used, and a monomer to solvent ratio to be used is 90:10W10:90. For the polymerization, a radical polymerization initiator is used in an amount of 0.03W3wt% of the monomer.

COPYRIGHT: (C)1988,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-32560

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)2月12日

G 03 G 9/08

3 1 1

7381-2H /

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑮ 発明の名称 カプセルトナー

⑯ 特 願 昭61-176245

⑰ 出 願 昭61(1986)7月25日

⑱ 発 明 者 町 田 純 二 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミ
ノルタカメラ株式会社内⑲ 発 明 者 郡 俊 太 郎 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル ミ
ノルタカメラ株式会社内⑳ 出 願 人 ミノルタカメラ株式会 大阪府大阪市東区安土町2丁目30番地 大阪国際ビル
社

㉑ 代 理 人 弁理士 青 山 蓑 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

カプセルトナー

2. 特許請求の範囲

1. 単量体、重合用触媒、該単量体を重合して得られるポリマーを溶解しない溶剤および着色剤を含む芯物質用油滴を外殻形成材でマイクロカプセル化した後、またはマイクロカプセル化すると同時に、該単量体を重合して得られるカプセルトナー。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、圧力定着用に優れたトナー、特に耐刷性に優れたカプセルトナーに関する。

従来技術

静電潜像の現像は、種々な方式で感光体上に形成された電荷を有する静電潜像に対し、種々の方法、例えば、キャリアやスリーブとの摩擦により帯電されたトナーを静電的に吸着させることにより行なわれ、次いで転写紙上にトナー画像を転写

し、定着させることにより現像画像の定着が行なわれる。

現像画像の定着方式は大きく分けて、熱によりトナーを融かして紙に融着させるいわゆる熱定着方式と、圧力をかけてトナーを変形させて紙に圧着する、いわゆる圧力定着方式、それに溶剤などによりトナーを溶かして紙に溶着する溶剤定着方式などがある。現在は熱定着方式が主流で、圧力定着方式を採用している機種はわずかしかない。溶剤定着方式は、溶剤による公害性の点から実用に適さないのが実状である。

一方熱定着方式はヒーターで加熱する為に、複写機のメインスイッチを入れてからトナーを融かすに充分な温度まで定着器が温まるまで、早いもので30秒前後、長いものになると5分以上もの待時間を要する。又ヒーターに要する電気の消費量も大きく、出来るだけ省エネ化を進める上で、熱定着方式は大きな障害となっている。

そこで待時間を短縮し、省エネにつながるように低い温度で定着でき、しかも従来の実用性(例

えば凝集しない、定着性がよい)を損なわないトナーを得るために、樹脂、着色剤および有機性液体よりなる芯物質と、その芯物質の周囲に形成した外殻からなるカプセルトナーが提案されている(例えば、特開昭60-83958号公報、特開昭59-172654号公報、特開昭59-218460号公報、特開昭59-218459号公報あるいは特開昭58-144434号公報等)。

上記のようなカプセルトナーは、カプセルが圧力ローラーで破壊されてカプセル中のオイルおよび樹脂が紙に浸透し定着することを特徴とするが、低圧で定着性のよいトナーとするためには、着色剤を転写紙に固定するための定着用の樹脂を多く含浸させ、さらに芯物質である有機性液体と樹脂との相溶性がよい組合せを選択、使用することが重要であり、一方において、カプセルトナーは連続コピーを続けると、カプセル中の定着樹脂が定着ローラーにオフセットする問題を有する。

特開昭60-83958号公報および特開昭59-172654号公報は、樹脂と炭樹脂を溶解

包する。

発明が解決しようとする問題点

上述のように、カプセルトナーは、芯物質として含有する有機性液体が樹脂を溶解もしくは膨潤させるため、芯物質の粘度が高く、紙への浸透性が悪く、かつ含有する樹脂の量も少ないので定着性が悪く、かつ連続コピーを続けると定着樹脂が圧力定着ローラーに付着し、オフセットする問題があった。

本発明は、以上の様な問題点を解消し、定着性がよく、連続コピーを行なってもオフセット現象の発生しないカプセルトナーを提供することを目的とする。

問題点を解決するための手段

本発明は、単量体、重合用触媒、該単量体を重合して得られるポリマーを溶解しない溶剤および着色剤を含む芯物質用油滴を外殻形成材でマイクロカプセル化した後、またはマイクロカプセル化すると同時に、該単量体を重合して得られるカプセルトナーに関する。

または膨潤させる高沸点溶剤と炭樹脂を溶解または膨潤することのない有機性液体を芯物質とするカプセルトナーを開示するが、そのカプセルトナーは、定着性樹脂の可溶性溶剤と不溶性溶剤を使用しているため、紙への浸透性に問題があり、かつ定着性樹脂の含有量が少なく定着性に劣るとともに、圧力定着後のコピー紙を熱定着用複写機に通すと、いずれもオフセット現象が発生するという問題が存在する。

特開昭59-218460号公報および特開昭59-218459号公報は、懸濁重合法を使用して得られたトナーであり、上記と同様にオフセットの問題が存在する。

特開昭58-144434号公報は、芯物質が樹脂と炭樹脂を常温で溶解又は膨潤させる有機溶剤からなるカプセルトナーを開示するが、芯物質の粘度が高く、紙への浸透性が悪い問題があり、さらに低圧での定着性が悪いという問題がある。

一方、上記発明のカプセルトナーはその粒径の制御が非常に困難であるという製造上の問題も内

本発明カプセルトナーは、まず単量体、重合用触媒、該単量体を重合して得られるポリマーを溶解しない溶剤および着色剤を含有する芯物質用油滴を調製する行程(以下、「行程a」という)を経て製造される。

本発明に使用する単量体としては、単官能性モノマーあるいは多官能性モノマーを使用することができる。

単官能性モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*n*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレンなどのスチレン系モノマー；メチルアクリレート、エチルアクリレート、*n*-プロピルアクリレート、*iso*-プロピルアクリレート、*n*-ブチルアクリレート、*iso*-ブチルア

クリレート、tert-ブチルアクリレート、n-アミルアクリレート、n-ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、n-オクチルアクリレート、n-ノニルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ベンジルアクリレート、ジメチルフォスフェートエチルアクリレート、ジエチルフォスフェートエチルアクリレート、ジブチルフォスフェートエチルアクリレート、2-ベンゾイルオキシエチルアクリレートなどのアクリル系モノマー；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、n-プロピルメタクリレート、iso-プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、iso-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、n-アミルメタクリレート、n-ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、n-ノニルメタクリレート、ジエチルフォスフェートエチルメタクリレート、ジブチルフォスフェートエチルメタクリレートなどのメタクリレート系モノマー；メチレン脂肪族モノカルボン

グリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジメタクリレート、2,2'-ビス[4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ビス[4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、テトラメチロールメタントリメタクリレート、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等を挙げることができる。

上記単官能性モノマーを単独であるいは、2種以上組み合わせ、また、単官能性モノマーと多官能性モノマーを組み合わせ使用することができる。

単量体と溶剤の割合は、90:10~10:90重量部、好ましくは70:30~30:70重量部

酸エステル類；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル、酪酸ビニル、安息香酸ビニル、ギ酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルイソブチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルヘキシルケトン、メチルイソプロピルケトン等のビニルケトン類などのビニル系モノマー；が挙げられる。

多官能性モノマーとしては、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート、1,6-ヘキサンジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、2,2'-ビス[4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタンテトラアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレン

使用する。

重合用触媒としては重合開始剤、連鎖移動剤等を使用する。

重合開始剤としてはラジカル重合開始剤を使用し、ラジカル重合開始剤としては、過酸化ベンゾイル、過酸化アセチル、過酸化ラウロイル、オルソクロル過酸化ベンゾイル、オルソメトキシ過酸化ベンゾイルなどの過酸化ジアシル、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-2,4-ジメチルバレロニトリルなどのアゾ化合物等を使用すればよい。

ラジカル重合開始剤は単量体100重量部に対して0.03~3重量部、好ましくは0.1~1.5重量部使用する。3重量部より多いと、重合速度が遅くなり、0.03重量部より少ないとポリマーの物性のコントロールが困難である。

ポリマーを溶解しない溶剤としては脂肪族系炭化水素、オクタン、ノナン、2,2,5-トリメチルヘキサン、デカン、ドデカン等が例示される。

本明細書中において「溶解しない」とは、モノマ

ーは溶解し、ポリマーに対しては溶解性が小さい
ということを意味する。

上記溶剤は重合して得られたポリマーおよび着
色剤を複写紙中に浸透させる作用を有する。

着色剤(非電性)としては、以下の有機、無機の
各種、各色の顔料、染料が使用可能である。

黒色顔料:

カーボンブラック、酸化銅、二酸化マンガ
ン、アニリン・ブラック、活性炭等、

黄色顔料:

黄鉛、亜鉛黄、カドミウムエロー、黄色酸化鉄、
ミネラルファストイエロー、ニッケルチタンエ
ロー、ネーブルスエロー、ナフトールエロー-S、
バンザイエロー-G、バンザイエロー-10G、
ベンジジンエロー-G、ベンジジンエロー-GR、キ
ノリンエローレーキ、パーマネントエロー-NCG、
タートラジンレーキ等、

橙色顔料:

赤口黄鉛、モリブデンオレンジ、パーマネント
オレンジGTR、ピラゾロンオレンジ、バルカン

緑色顔料:

クロムグリーン、酸化クロム、ピグメントグ
リーンB、マラカイトグリーンレーキ、ファナル
イエローグリーンG。

白色顔料:

亜鉛華、酸化チタン、アンチモン白、硫化亜
鉛等

体質顔料:

バライト粉、炭酸バリウム、クレイ、シリカ、
ホワイターカーボン、タルク、アルミナホワイ
ター等、

各種染料(塩基性、酸性、分散、直接の各染料等)

ニグロシン、メチレンブルー、ローズベンガル、
キノリンイエロー、ウルトラマリンブルー等。

着色剤は単量体100重量部に対して5~60
重量部、より好ましくは10~40重量部使用す
る。60重量部より多いと定着性に劣り、5重量
部より少ないと画像濃度が得られない。

本発明の行程は、まず、上記溶剤、単量体、
着色剤および重合用触媒を十分混合分散した溶液

オレンジ、インダスレンブリリアントオレンジR
K、ベンジジンオレンジG、インダスレンブリ
リアントオレンジGK等、

赤色顔料:

ベンガラ、カドミウムレッド、鉛丹、硫化水銀、
カドミウム、パーマネントレッド4R、リゾール
レッド、ピラゾロンレッド、ウオッチングレッド
カルシューム塩、レーキレッドD、ブリリアント
カーミン6B、エオシンレーキ、ローダミンレー
キB、アリザリンレーキ、ブリリアントカーミン
3B等。

紫色顔料:

マンガナ紫、ファストバイオレットB、メチル
バイオレットレーキ等、

青色顔料:

紺青、コバルトブルー、アルカリブルーレーキ、
ビクトリアブルーレーキ、フクロシアニンブルー、
無金属フクロシアニンブルー、フクロシアニンブ
ルー部分塩素化物、ファーストスカイブルー、イン
ダスレンブルーBC等、

(以下、該液体を「一次液体」という)を得る。

一次液体中には外殻形成成分を配合する。外殻
形成成分としてはポリイソシアネート、ポリチオ
イソシアネート等のシアネート類と必要により、
ポリオール、架橋剤、あるいはウレタン形成触媒
等を配合する。

ポリイソシアネート又はポリイソチオシアネ
ート化合物としては、 α -フェニレンジイソシアネ
ート、 β -フェニレンジイソシアネート、2,6-
トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジ
イソシアネート、ナフタレン-1,4-ジイソシ
アネート、ジフェニルメタン-4,4'-ジイソ
シアネート、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ビ
フェニルジイソシアネート、3,3'-ジメチル
ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート、
キシリレン-1,4-ジイソシアネート、キシリ
レン-1,3-ジイソシアネート、4,4'-ジフェ
ニルプロパンジイソシアネート、トリメチレンジ
イソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネ
ート、プロピレン-1,2-ジイソシアネート、ブ

チレン-1,2-ジイソシアネート、エチリジンジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,2-ジイソシアネート、シクロヘキシレン-1,4-ジイソシアネート、p-フェニレンジイソチオシアネート、キシリレン-1,4-ジイソチオシアネート、エチリジンジイソチオシアネート等のジイソシアネート、ジイソチオシアネート、4,4'-トリフェニルメタントリイソシアネート、トルエン-2,4,6-トリイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネートの如きトリイソシアネート、4,4'-ジメチルジフェニルメタン、2,2',5,5'-テトライソシアネートの如きテトライソシアネート。

ポリイソシアネートとしては、例えば商品名「スミジュール44P-90」、「スミジュール3062」、「スミジュールPF」、「スミジュールCD」、「スミジュール0632」、「スミジュールPO」、(以上、住友バイエルウレタン社製)、「コロネートEH」、「コロネートHL」、「コロネート2014」、「コロネートAP」、「コロネート2501」、

フェノール、p,p'-ビフェノール、1,1'-ビス-2-ナフトール、ビフェノールA、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-イソペンタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロペンタン、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス-(2-ヒドロキシフェニル)-メタン、キシリレンジオール、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘプタンジオール、1,7-ヘプタンジオール、1,8-オクタンジオール、1,1,1-トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリトール、グリセリン、及びソルビトール、芳香族及び脂肪族の多価アルコールあるいは多価フェノールの誘導体化合物も使用される。

ポリオールは、一次液体100重量部に対して1~40重量部、好ましくは2~20重量部使用

「ミリオネートMS-50」、「コロネート3041」(以上、日本ポリウレタン工業社製)、「デュラネート24A-90CX」、「デュラネートEXPD-101」(以上、旭化成工業社製)、「タケネートM-402」、「タケネートF-513」、「タケネートD-102」、「タケネートL-1150」(以上、武田薬品工業社製)などが好適に用いられる。

ポリオールとしては、脂肪族、芳香族の多価アルコール、ヒドロキシポリエステル、ヒドロキシポリアルキレンエーテル、等の如きものがある。

使用される多価アルコールは例えばカテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン、1,2-ジヒドロキシ-4-メチルベンゼン、1,3-ヒドロキシ-5-メチルベンゼン、3,4-ジヒドロキシ-1-メチルベンゼン、3,5-ジヒドロキシ-1-メチルベンゼン、2,4-ジヒドロキシエチルベンゼン、1,3-ナフタレンジオール、1,5-ナフタレンジオール、2,7-ナフタレンジオール、2,3-ナフタレンジオール、o,o'-ビ

する。40重量部より多いと架橋し過ぎて、定着強度に劣り、1重量部より少ないと機械的耐久性に劣る。

架橋剤としては、重合性二重結合を2個以上有する化合物、例えばエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコール(#200)ジメタクリレート、ポリエチレングリコール(#400)ジメタクリレート、ポリエチレングリコール(#600)ジメタクリレート、ポリエチレングリコール(#1000)ジメタクリレート、1,3-ブチレングリコールジメタクリレート、1,6-ヘキサレンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ポリプロピレングリコール(#400)ジメタクリレート、2-ヒドロキシ-1,3-ジメタクリロキシプロパン、2,2-ビス[4-(メタクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(メタクリロキシ・ポリエトキシ)フェニル]プロパン、ポリエチレング

リコール(#200)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(#400)ジアクリレート、ポリエチレングリコール(#600)ジアクリレート、1,6-ヘキサジオールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ポリプロピレングリコール(#400)ジアクリレート、2,2-ビス[4-(アクリロキシ・ジエトキシ)フェニル]プロパン、2-ヒドロキシ-1-アクリロキシ-3-メタクリロキシプロパン、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、ジビニル、ジビニルナフタリン、ジビニルエーテル等を挙げることができる。

架橋剤は単量体に対して0.5~25重量%、好ましくは1~15重量%使用する。0.5重量%より少ないと定着性樹脂のゲル化成分が少ないためにオフセットが発生する。25重量%より多

量のコントロールが困難となり、1℃より低いと粒径のコントロールが困難となる。

上記一次液体は微細粒として、ポリアミン類等の雰囲気と接触させ、主としてポリイソシアネート類とポリアミン類とで構成される外殻形成成分でマイクロカプセル化する。

マイクロカプセル化は、例えば所定温度のポリアミンガス雰囲気中に一次液体を噴霧するか、水中に一次液体を分散させ、これにポリアミンを添加して行なえばよい。後者が特に実用的であり、以下にその方法について説明する。

一次液体を水溶液中で乳化分散し、芯物質用油滴を得る。油滴は所望の大きさに調整する。そうすることにより、微粒子同志の凝集を防ぎ、均一な大きさのトナーを作製することが可能となる。

油滴の大きさはその平均粒径が8~20 μ m、好ましくは8~17 μ m、より好ましくは10~15 μ mになるようにする。20 μ mより大きいと得られるトナーの粒径が大きくなってトナーの帯電性が劣ることとなり、6 μ mより小さいと

いと定着性に劣る。

注目すべきことは、本発明に従い、架橋剤を添加して調製したカプセルトナーは、定着用樹脂中に架橋剤により生成したゲル化成分を含有することであり、そのため本発明のカプセルトナーは圧力定着方式で連続コピーを行なっても、定着ローラーへのオフセットが発生しなかったことである。

ウレタン形成触媒としては、ラウリン酸ジ- α -ブチルスズ等を挙げることができる。係る触媒はイソシアネートに対して0.1~1重量%使用する。

一次液体の調製は、酸素の存在しない雰囲気で行うことが好ましく、係る観点からは一次液体調製のための各成分はあらかじめ脱酸素処理を施したものを使用することがより好ましい。

一次液体の調製に際しては、各上記添加剤の順序および混合手段は特に限定されるものでない。

一次液体の調製は1~10℃、好ましくは1~5℃で行なう。10℃より高いと水と反応して膜

ナーの粒径が小さくなってトナーの流動性が劣り、凝集され易くになってしまうからである。油滴の大きさは、ミキサー等の機械的攪拌等により調整することができる。

芯物質用油滴調製の際には、分散安定剤を添加することが好ましく、係る分散安定剤としてはアラビアゴム、ゼラチン、ゼラチン誘導体、ポリビニルアルコール、ポリスチレンスルホン酸、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロースナトリウム、ポリアクリル酸ナトリウムなどの水溶性高分子物質類、アニオン系界面活性剤、非イオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤等の界面活性剤類、コロイダルシリカ、アルミナ、リン酸三カルシウム、水酸化第二鉄、水酸化チタン、水酸化アルミニウム等の親水性無機コロイド物質類、その他を有効に用いることができる。これらの分散安定剤は勿論2種以上を併用してもよく、また適当な助剤等を共に用いてもよい。

次に以上の様にして得られた分散液中に、外殻形成材の第2の成分として水可溶性のポリアミンおよび/またはポリオールを単独あるいは両者の混合物の水溶液を加え行程aを終了する。

ポリアミンとしては、2官能性アミン、3官能性以上のアミンあるいはそれらの混合物が用いられる。

2官能性アミンとしては、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、フェニレンジアミン、キシリレンジアミン、ジアミノシクロヘキサン、ピペラジン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノスチルベン-2,2'-スルホン酸及びそのナトリウム塩などが挙げられる。

また3官能性以上のアミンとしては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン、イミノビスプロピルアミン、トリアミノベンゼンなどが挙げられる。

上記アミンは各々1種又は2種以上を任意に選択して用いてもよく、また弾性付与のため分子鎖

の長さの異なる他のポリアミンを混合してもよい。

ポリオールは、前記ポリオールと同様のものを使用することができる。

本発明カプセルトナーは、行程aで得られた水中分散型芯物質油滴において、油滴と水との界面でイソシアネート基とアミンあるいはヒドロキシル基と反応させ、油滴の回りにポリウレタン樹脂膜、ポリ尿素樹脂膜、ポリチオウレタン樹脂膜、ポリチオ尿素樹脂膜あるいはこれらの複合膜からなる外殻膜を形成し、さらに加熱することにより、外殻膜形成と同時にあるいはそれに引き続いて油滴中の単量体または/および架橋剤を重合して芯物質を形成する行程(以下、前記行程を「行程b」という)を経て得ることができる。この際一次液体中にポリオールが添加されていると油滴中の外郭部でポリオールとポリイソシアネートがウレタン結合を形成し、着色剤を取り込んだ状態で網目構造を形成し、さらにその網目構造は外殻膜の内表面との間でも形成され、マイクロカプセルの強度を向上させる。

定着は加熱してもしなくてもよいが、加熱手段を加えると定着はより確実なものとなる。

本発明のカプセルトナーは芯物質を構成する定着用樹脂中にゲル化成分を含むため、圧力定着ローラーへのオフセットが現象が発生せず、また熱定着方式で使用されても、熱定着ローラーへのオフセットが発生しない。

実施例1

スチレン70gとメタクリル酸 n-ブチル20gとエチレングリコールジメタクリレート0.5gと着色剤二酸化マンガ(三菱金属(株)製)40gと重合開始剤過酸化ベンゾイル0.3g及びIsopar H(エクソン化学(株)製)300gをボールミルに入れ6時間混合した。

上記の混合物100gにポリジオール(タケラックU-27、武田薬品工業(株)製)5gを溶解して分散液を調製した。

次いで、外殻材料スミジュールH(住友バイエルウレタン(株)製)15gを前記分散液と混合し一次液体とした。

前記樹脂膜の厚さは0.01~0.8μm、好ましくは0.1~0.4μmが好ましい。0.8μmより大きいとカプセル外殻の強度が強くなりすぎ、0.01μmより小さいと弱くなりすぎるからである。

行程bは30~85℃、好ましくは40~70℃で行う。85℃より高いと溶剤の蒸発等が生じ、30℃より低いと反応の進行が遅く、反応完結に長時間を要する。

行程bは、反応温度、重合開始剤の濃度等により異なるが3~6時間行なう。

本発明カプセルトナーは、行程aおよび行程bを経た後、カプセルトナーの分散した水溶液から分離し、乾燥することによって得られる。

本発明のカプセルトナーは、キャリアと共に二成分系で使用することができ圧力定着で定着可能である。転写紙上に現像転写され付着したカプセルトナーは定着ローラーにより圧力で破壊され、有機溶剤は蒸発または転写紙等に浸透し、定着用樹脂が着色剤とともに紙に固化し定着する。

別にアラビアゴム10%-水溶液400gを5℃に冷却し、これに一次液体を滴下してホモミキサー2000rpmで平均粒子径が約 $1.2\mu\text{m}$ の水中油滴型エマルジョンを得た。

この水中油滴型エマルジョンを5~10℃に冷却しながら30分間攪拌した後10%-ヘキサメチレンジアミンエマルジョン水溶液を15gを徐々に滴下して80℃で8時間攪拌しながらカプセル化を終了した。

次に生成したカプセルトナー分散液を遠心分離にかけ上澄液を除去し、次いで洗浄用の水を加え、再び遠心分離で上澄液を除去する。

上記の操作を5~6回行なった後、減圧濾過して60℃の熱風乾燥で24時間乾燥を行い粉末状のカプセルトナーAを得た。

上記トナー35gとキャリア315gを500ccのポリエチレンの容器に入れ3時間混合した後、複写機EP-360Z(ミノルタカメラ(株)製)の定着機を圧力定着機($300\text{kg}/\text{cm}^2$)に改良したもので、3万枚の耐刷テストを行なったところ、

シル30gとジビニルベンゼン5gと着色剤ダイピロキサイド、ブラック#9575(大日精化(株)製)50gと重合開始剤ラウリルパーオキシサイド0.3g及びIsoparH(エクソン化学(株)製)300gをボールミルに入れ、6時間混合した後、実施例1と同じ方法でカプセルトナーBを得た。

上記トナー35gとキャリア315gを500ccのポリエチレンの容器に入れ、3時間混合した後、複写機EP-360Z(ミノルタカメラ(株)製)の定着機を圧力定着機($300\text{kg}/\text{cm}^2$)に改良したもので、3万枚の耐刷テストを行なったところ指でこすっても剥離しない定着性の良い画像が得られ、又オフセットのない安定した鮮明な画像が得られた。

実施例3

メタクリル酸 n-ブチル60gとメタクリル酸2-エチルヘキシル40gとトリメチロールプロパントリアクリレート10g、着色剤酸化銅(日進化学社製)30gとダイピロキサイド、ブラック#9580(大日精化(株)製)20gと、重合開

指でこすっても剥離しない定着性の良い画像が得られ、又オフセットのない安定した鮮明な画像が得られた。

なお、キャリアはバインダー型キャリアを使用し、以下のように調製した。

下記組成物:

・マグネタイト(BL-SP チタン工業(株)製):

500重量部

・スチレン-アクリル共重合体樹脂
(プライオライトACL: グッドイヤー

ケミカル(株)製) : 100重量部

・シリカ#200(日本アエロジル(株)製):

2重量部

をスーパーミキサーで十分混合して棒押出混練機で混練後、冷却粗粉砕し、ハンマーミルで平均粒子径 $50\mu\text{m}$ のキャリアを得た。比重を測定すると $3.3\text{g}/\text{cm}^3$ で、電気抵抗値は $2.35 \times 10^{12}\Omega/\text{cm}$ であった。

実施例2

スチレン70gとメタクリル酸2-エチルヘキ

始剤2,2'-アゾビスイソブチロニトリル0.5g及びアイソゾール300(日本石油(株)製)300gをボールミルに入れ6時間混合した後、実施例1と同じ方法でカプセルトナーCを得た。

本発明のカプセルトナーCを実施例1と同じ耐刷テストを行なったところ指でこすっても剥離しない定着性の良い画像が得られ、又オフセットのない安定した鮮明な画像が得られた。

実施例4

実施例1の単量体、架橋剤をメタクリル酸2-エチルヘキシル60gとアクリル酸エチル40gとエチレングリコールジメタクリレート25gを代えた以外は実施例1と同じ方法でカプセルトナーDを得た。

本発明のカプセルトナーDを実施例1と同じ耐刷テストを行なったところ指でこすっても剥離しない定着性の良い画像が得られ、又オフセットのない安定した鮮明な画像が得られた。

比較例1

スチレン70gとメタクリル酸 n-ブチル30g

と着色剤二酸化マンガ(三菱金属(株)製)40g
と重合開始剤ラウリルパーオキサイド0.3g 及
び Isopar H(エクソン化学(株)製)300gをボ
ールミルに入れ、6時間混合した後、実施例1と
同じ方法でカプセルトナーEを得た。

カプセルトナーEを実施例1と同じ耐刷テスト
を行なったところ指でこすっても剥離しない定着
性の良い画像が得られたが、1万枚からオフセッ
トが発生し鮮明な画像が得られなかった。

比較例2

スチレン70gとメタクリル酸 n-ブチル30g
とエチレングリコールジメタクリレート30gと
着色剤二酸化マンガ(三菱金属(株)製)40gと
重合開始剤ラウリルパーオキサイド0.3g 及び
Isopar H(エクソン化学(株)製)300gをボ
ールミルに入れ、6時間混合した後、実施例1と同
じ方法でカプセルトナーFを得た。

カプセルトナーFを実施例1と同じ複写機で耐
刷テストを行なったところ指でこすると剥離し定
着性の悪い画像であった。

架橋性が多いため定着性が劣る。

発明の効果

本発明に従い得られたカプセルトナーは、定着
用樹脂中にゲル化成分を適度に含有するため、圧
力定着ローラーへのオフセットがなくなった。

また、本発明のカプセルトナーは定着用樹脂中
にゲル化成分を含有しているので、熱定着ローラ
ーでもオフセットが発生しない。

特許出願人 ミノルタカメラ株式会社

代理人 弁理士 青山 保 ほか2名



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
【部門区分】第6部門第2区分
【発行日】平成6年(1994)12月2日

【公開番号】特開昭63-32560
【公開日】昭和63年(1988)2月12日
【年通号数】公開特許公報63-326
【出願番号】特願昭61-176245
【国際特許分類第5版】
G03G 9/08 311 6923-2H

手 続 補 正 書

平成 5年 3月29日

特許庁長官殿



1. 事件の表示

昭和61年特許願第176245号

2. 発明の名称

カプセルトナー

3. 補正をする者

事件との関係 出願人

住所 大阪市中央区安土町二丁目3番13号 大阪国際ビル

「平成元年2月13日行政区画の変更」

名称 (607) ミノルタカメラ株式会社

代表者 田 嶋 英 雄

4. 補正命令の日付

自発補正

5. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の欄

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

(2) 明細書第5頁第3～13行に「上述のように～
目的とする。」とあるのを下記の通り補正する。
「上述したように、本発明は、以上の様な問題点
を解消し、新規な構成を有する圧力定着用のカプ
セルトナーを提供することを目的とする。」

また、本発明は、熱定着に対しても良好に使用
可能なカプセルトナーを提供することを目的とす
る。」

(3) 明細書第5頁第15行～第8頁第5行に「本発
明は～製造される。」とあるのを下記の通り補正
する。

「本発明は、単量体、重合用触媒、外殻形成用成
分および着色剤を含む芯物質用油滴を、少なくと
も前記外殻形成用成分によりマイクロカプセル化
した後、またはマイクロカプセル化すると同時に
、前記単量体を重合して得られるマイクロカプセ
ルトナーに関する。」

本発明カプセルトナーは、まず単量体、重合用

触媒、外殻形成用成分および着色剤を含有する芯物質用液滴を調整する行程（以下、「行程a」という）を経て製造される。」

(4) 明細書第9頁第19行～第10頁第1行に「単量体と～使用する。」とあるのを下記の通り補正する。

「溶剤を使用する場合には、上記単量体は溶解するが、単量体を重合して得られるポリマーは溶解しない溶剤を使用することが望ましく、単量体と溶剤の割合は、90:10～10:90重量部、好ましくは70:30～30:70重量部使用する。」

(5) 明細書第13頁第19行～第14頁第1行に「本発明の～を得る。」とあるのを下記の通り補正する。

「本発明の行程aは、まず上記単量体、重合用触媒および着色剤を十分混合分散した溶液（以下、該溶液を「一次液体」という）を得る。」

(6) 明細書第19頁第17行～第20頁第8行に「架橋剤は～ことである。」とあるのを下記の通り

補正する。

「架橋剤を使用する場合は、架橋剤を単量体に対して0.5～25重量%、好ましくは1～15重量%の範囲で使用することが、オフセットの防止および定着性の観点から望ましい。」

注目すべきことは、架橋剤を添加して調整したカプセルトナーは、定着用樹脂中に架橋剤により生成したゲル化成分を含有しており、それによって圧力定着方式で連続コピーを行っても、定着ローラへのオフセットが発生しなくなったことである。」

(7) 明細書第25頁第15行～第26頁第7行に「本発明の～発生しない。」とあるのを下記の通り補正する。

「本発明のカプセルトナーは、キャリアと共に二成分系でも使用することができ、圧力定着で定着可能である。転写紙上に現像転写され付着したカプセルトナーは定着ローラにより圧力で破壊され、定着用樹脂が着色剤とともに紙に固化し定着する。」

定着は加熱してもしなくてもよいが、加熱手段で熱を加えると定着はより確実なものとなる。

また、芯物質を構成する定着用樹脂中にゲル化成分を含む場合は、圧力定着ローラへのオフセット現象が発生せず、また熱定着方式で使用しても、熱定着ローラへのオフセットが発生しない。」

(8) 明細書第30頁第19行に「比較例1」とあるのを「参考例1」に補正する。

(9) 明細書第31頁第10行に「比較例2」とあるのを「参考例2」に補正する。

(10) 明細書第32頁第3～8行に「本発明に～発生しない。」とあるのを下記の通り補正する。

「本発明に従い得られたカプセルトナーは、圧力定着用あるいは熱定着用のいずれに対しても使用可能である。」

特開昭61-176245号手続補正書 別紙

1. 単量体、重合用触媒、外殻形成用成分および着色剤を含む芯物質用油滴を、少なくとも前記外殻形成用成分によりマイクロカプセル化した後、またはマイクロカプセル化すると同時に、前記単量体を重合して得られるマイクロカプセルトナー。

THIS PAGE BLANK (USPTO)